

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-199493

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
G03G 5/06  
G03G 5/06

(21)Application number : 05-334984

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : SUMITA KEISUKE  
MUTO NARIAKI  
SAITO SAKAE  
KADOI MIKIO

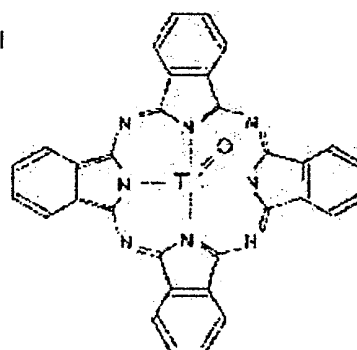
## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitivity characteristic and durability of a photoreceptor by combining a specific bisazo pigment with a specific charge generating material.

CONSTITUTION: A photosensitive layer, which contains a bisazo pigment represented by formula I and

TiOPc(oxotitanylphthalocyanine) represented by formula II as a charge generating material by 5 to 20wt.% of the bisazo pigment represented by formula I, is provided on an electrically conductive substrate. In formula I, A represents a coupler residue and R1 represents hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or a heterocyclic group; the alkyl group, the aryl group and the heterocyclic group may have substituents; and (n) represents 0 or 1. The alkyl group corresponding to the group R1 in formula II is a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or an isopropyl group, etc.; the aryl group is a phenyl group, an o-tha-phenyl group, a naphthyl group, or an anthryl group, etc.; and the heterocyclic group is a chenyl group, a pyrrolyl group, a pyrrolidinyl group, or an oxazolyl group, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-199493

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 5 1 B			
	3 7 1			
	3 8 0			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平5-334984

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 住田 圭介

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 武藤 成昭

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 栄

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

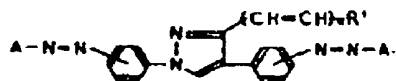
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

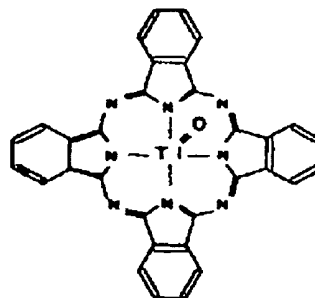
【構成】 電荷発生材料として、下記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料と、一般式(2)で表されるTiOPc(オキソチタニルフタロシアニン)とを併用した、さらにその上、下記一般式(3)で表されるペリレン顔料とを併用した電子写真感光体。

一般式(1)

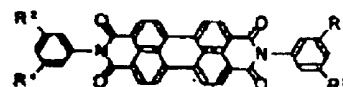


(式中、Aはカップラー残基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基などを、nは0または1を示す)

一般式(2)



一般式(3)

(式中R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup>は水素原子、アルキル基などを示す)

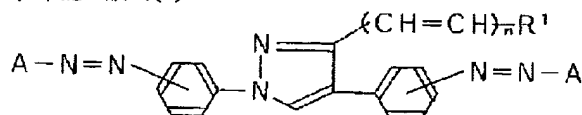
【効果】 高感度で耐久性に優れており、さらに複写機内で発生するオゾンや窒素酸化物NO<sub>x</sub>等による酸化劣化を防止し、繰り返し特性を安定させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基体上に、下記一般式(1)：

\*【化1】

\*

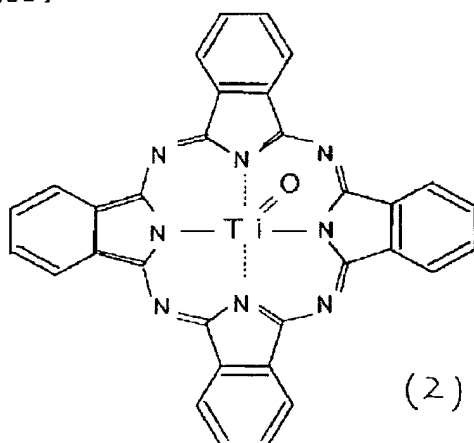


(1)

(式中、Aはカップラー残基を示し、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環式基を示す。アルキル基、アリール基、複素環式基は置換基を有していてもよい。nは0または1を示す)で表されるビスアゾ

顔料と、下記化学式(2)：

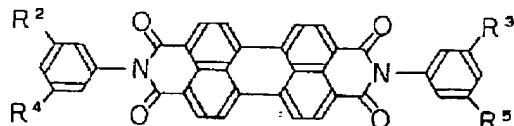
【化2】



で表されるTiOPc(オキソチタニルフタロシアン)が上記一般式で表されるビスアゾ顔料に対して5〜20重量%を電荷発生材料として含有する感光層を設けた電子写真感光体。

【請求項2】該感光層に下記一般式(3)：

【化3】



(3)

(式中R²、R³、R⁴、R⁵は同一または異なって水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す)で表されるベリレン顔料を更に含有する請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記一般式(3)で表されるベリレン顔料が、前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料に対して20〜100重量%含有する請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電式複写機やレーザ

ービームプリンタ等の、電子写真法を利用した画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】カールソンプロセス等の電子写真法は、コロナ放電により、電子写真感光体の表面を均一に帯電させる工程と、帯電した電子写真感光体の表面を露光して、当該表面に静電潜像を形成する露光工程と、形成された静電潜像に現像剤を接触させて、この現像剤に含まれるトナーにより、静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、トナー像を紙等に転写する転写工程と、転写されたトナー像を定着させる定着工程と、転写工程後、感光体上に残留するトナーを除去するクリーニング工程とを含んでいる。

【0003】上記電子写真法に使用される電子写真感光体としては、従来、セレンや硫化カドミウム等の無機光導電体が使用されていたが、これらは毒性があり、しかも生産コストが高いという欠点がある。

【0004】そこで近時、安全で加工性および経済性に優れ、しかも機能設計の自由度が大きい、いわゆる有機感光体が広く使用されるようになってきた。この有機感光体は、露光により電荷を発生する電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する電荷輸送材料とを、結着樹脂からなる感光層中に含有させたもので、感光層としては、電荷発生材料を含む層と電荷輸送材料を含む層とを積層した積層型感光層と、上記両材料を単一の層中に含有させた単層型感光層とがある。

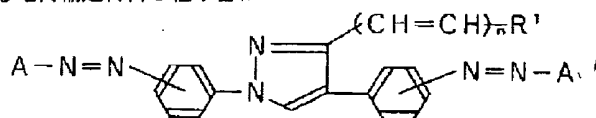
【0005】電荷発生材料としては、フタロシアン系顔料、アゾ系顔料、ピロロピロール系顔料等が使用され、特に、カップラーの種類の選択により、感度領域等の機能設計を比較的自由に變更できる、モノアゾやビスアゾ等のアゾ系顔料が、好適に使用されている。

【0006】ところが、従来のアゾ系顔料は、特に露光後の残留電位が高い等、感光体の感度特性の点で問題がある他、繰り返し露光した際の熱や光により劣化して、感光体の感度特性が不安定化する等、感光体の耐久性の点でも問題があった。また、従来のアゾ系顔料は、組み合わせる電荷輸送材料の種類によっては、互いに機能を阻害し合っており、それぞれの材料の持つ特性が十分に発揮されなくなり、その結果、感光体の感度や耐久性がより一層悪化するおそれもあり、使用可能な電荷輸送材料が限定されてしまうという問題もあった。

【0007】さらに従来のアゾ系顔料は、通常使用される電荷発生材料であるフタロシアン系、ベリレン系の

顔料、フルオレノン型ビスアゾ顔料（特開昭57-96345号公報）、ペリノン骨格を持ったカップラーを有するオキサジアゾール型アゾ顔料（特開昭59-229564号公報）等と比較して、複写機内で発生するオゾンや窒素酸化物 $\text{NO}_x$ により酸化劣化しやすく、感光体特性の低下を引き起こしやすいという欠点がある。この理由として、かかるビスアゾ顔料の酸化劣化は、オゾン等が比較的電子密度が高いアゾ基に吸着してアゾ基を分解するために生じると推測される。

【0008】このような酸化劣化は、上記ビスアゾ顔料を、電子供与性化合物である電荷輸送材料と組み合わせ\*



(1)

【0011】（式中、Aはカップラー残基を示し、 $\text{R}^1$ は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環式基を示す。アルキル基、アリール基、複素環式基は置換基を有していてもよい。nは0または1を示す）

【0012】しかし、このビスアゾ顔料を使用しても、特に感光体の感度特性や耐久性の点で、問題を完全に解消することはできなかった。

【0013】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、感光体の感度特性や耐久性に影響を与えず、しかも、電荷輸送材料の選択範囲が限定されない電荷発生材料を含有し、感度特性、耐久性に優れ、耐ガス性を向上させ、繰り返し特性の安定した電子写真感光体を提供することを目的としている。

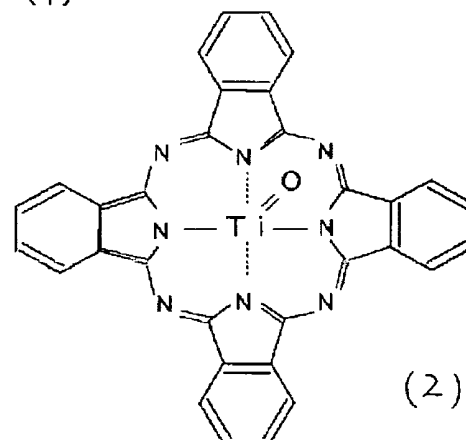
【0014】

【課題を解決するための手段および作用】そこで、本発明者らは、前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料を特定の電荷発生材料と組み合わせ、感光体の感度特性、耐久性をさらに向上することを考え、併用する電荷発生材料について種々検討を行った結果、本発明に至ったものである。

【0015】即ち、請求項第1項記載の発明は、下記化学式(2)：

【0016】

【化5】



(2)

\*て使用したときに促進される。これは、電子供与性化合物の塩基が強い場合、電子供与性化合物がアゾ基に配位し、アゾ基の電子密度を増加させるため、オゾンや窒素酸化物の攻撃を受けやすくなるためと考えられる。

【0009】近時、上記の問題をある程度解決できる電荷発生材料として、下記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料が提案された（特開平1-202757号公報参照）。

【0010】

【化4】

【0017】で表される $\text{TiOPc}$ （オキソチタニルフタロシアニン）を、上記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料に、特定の比率で組み合わせたものである。

【0018】本発明請求項第1項の作用について説明する。前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料を単体で使用した場合、ビスアゾ顔料の構造上の特徴からアゾ基部分の電子密度は比較的高くなっているため、 $\text{NO}_x$ 等の攻撃を受けやすく、結果として酸化され分解するに至る。

【0019】例えば、フタロシアニン顔料として中心部分に金属原子のないメタルフリーフタロシアニンを前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料と組み合わせ使用した場合、メタルフリーフタロシアニン分子のドナー性によりビスアゾ顔料のアゾ基部分に配位しやすくなる。その結果としてアゾ基の電子密度を一層高めることになり、 $\text{NO}_x$ 、オゾン等の活性ガスによって攻撃を受けやすくなる。また平面構造であるこのフタロシアニン自体が、 $\text{NO}_x$ 、オゾン等の活性ガスによって攻撃を受け劣化することも考えられる。

【0020】これに対して中心部分に金属原子を持つ金

属フタロシアニン、金属フリーフタロシアニンと比較してドナー性が低く、分子自体も安定している。従って、ビスアゾ顔料のアゾ基を $\text{NO}_x$ 、オゾン等の活性ガスから防御する作用を有する。本発明は、金属フタロシアニンの中でも特に $\text{TiO}$ を有する $\text{TiOPc}$ （オキソチタニルフタロシアニン）を選択しているが、その理由は主に吸収スペクトルの光波長に由来している。ビスアゾ顔料と金属フタロシアニンの吸収スペクトルの光波長域の重なりが少ない組み合わせほど感度が良い。なぜなら、金属フタロシアニンはビスアゾ顔料よりも感度が悪いので吸収スペクトルの光波長域の重なり部分では、本来ビスアゾ顔料のみに光が当たって電荷が発生する量より、金属フタロシアニンの含有分だけ光に対する電荷発生効率が低くなるからである。本発明で用いているビスアゾ顔料の吸収スペクトルの光波長は、540nm辺りをピークとしている。これに対して、例えば銅フタロシアニンの吸収スペクトルの光波長は、 $\text{TiOPc}$ （650nm辺りがピーク）より短波長側にあり、ピークも600nm辺りと短い。つまり $\text{TiOPc}$ （オキソチタ\*

\*ニルフタロシアニン）とビスアゾ顔料とを組み合わせた場合は、銅フタロシアニンとビスアゾ顔料とを組み合わせた場合より吸収スペクトルの光波長幅の重なりが少なくなる。従って、 $\text{TiOPc}$ を用いた場合は感度低下させずに、 $\text{NO}_x$ 、オゾン等の活性ガスから防御する作用を示し、それでいてより幅広い波長の光に対応することができる。

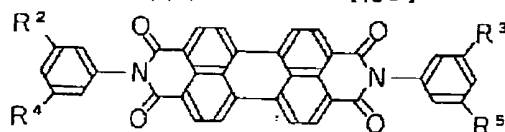
【0021】また $\text{TiOPc}$ （オキソチタニルフタロシアニン）は、 $\text{TiO}$ に由来する立体構造によりアゾ基への配位が阻害され、アゾ基に対する活性ガスの影響から保護する機能を特に有している。

【0022】以上の結果を鑑み、耐 $\text{NO}_x$ 性を飛躍的に向上させ、しかもそれでいてより幅広い波長の光に対応できる $\text{TiOPc}$ （オキソチタニルフタロシアニン）を選択した。

【0023】本発明請求項第2項は、請求項第1項に下記一般式(3)：

【0024】

【化6】



(3)

【0025】（式中 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は同一または異なって水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す）で表されるベリレン顔料を組み合わせたものである。

【0026】とくに、前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料と、前記化学式(2)で表される $\text{TiOPc}$ （オキソチタニルフタロシアニン）と共に前記一般式(3)で表されるベリレン顔料とを併用することにより、複写機内で発生するオゾンや窒素酸化物 $\text{NO}_x$ による酸化劣化を防止し、繰り返し特性を安定させることができる。

【0027】

【発明の好適態様】前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料において、式中の基 $\text{R}^1$ に相当するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などがあげられ、アリール基としては、フェニル基、 $o$ -ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等があげられ、複素環

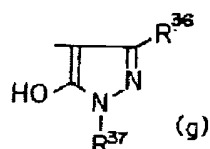
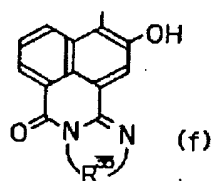
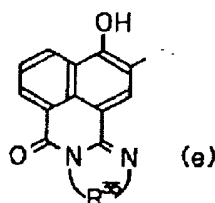
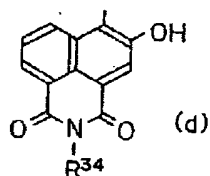
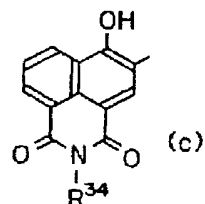
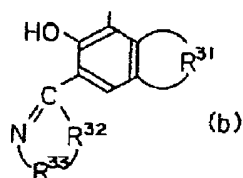
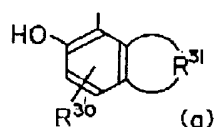
式基としては、例えばチエニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、2H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラニル基、ピリジル基、ピペリジル基、ピペリジノ基、3-モルホリニル基、モルホリノ基、チアゾリル基などがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0028】上記基に置換する置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基などがあげられる。式中の基Aに相当するカップラー残基としては、例えば下記一般式(a)~(q)に示す基があげられる。

【0029】

【化7】

7

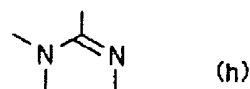


【0030】各式中 $R^{30}$ は、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、アントラニロイル基、カルバゾイル基、グリシル基、ヒダントイル基、フタルアモイル基、および、スクシニアモイル基を表す。これらの基は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、カルボニル基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0031】 $R^{31}$ は、上記 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環と縮合して芳香族環、多環式炭化水素または複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{32}$ は、酸素原子、硫黄原子、または、イミノ基を表す。 $R^{33}$ は、2価の鎖式炭化水素または芳香族炭化水素を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0032】 $R^{34}$ は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、または、複素環基を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{35}$ は、2価の鎖式炭化水素、芳香族炭化水素、または、上記一般式(e)(f)中の、下記式(h)

30 【0033】  
【化8】



【0034】で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。 $R^{36}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、カルボキシル基、カルボキシル基のエステル、アリール基、または、シアノ基を表し、水素原子以外の基は前記と同様な置換基を有していてもよい。

【0035】 $R^{37}$ 中、アルキル基またはアリール基を表し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の、炭素数1~6の低級アルキル基があげられる。

【0036】アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などがあげられる。アル

50

ケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等の、炭素数2~6の低級アルケニル基があげられる。

【0037】ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子があげられる。前記 $R^{31}$ において、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環と縮合して芳香族環を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基があげられる。

【0038】上記 $R^{31}$ と、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環との縮合により形成される芳香族環としては、例えばナフタリン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナфтаセン環等があげられる。前記 $R^{31}$ において、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の、炭素数1~4のアルキレン基があげられる。

【0039】上記 $R^{31}$ と、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環との縮合により形成される多環式炭化水素としては、例えばカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環等があげられる。また、 $R^{31}$ において、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環と縮合して複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、1H-インドリル基、ベゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-インダドリル基、ベンゾイミダゾリル基、クロメニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフラニル基、カルバゾリル基、キサントニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、チアントレニル基等があげられる。

【0040】上記 $R^{31}$ と、 $R^{30}$ および水酸基を有するベンゼン環との縮合により形成される芳香族性複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジリル基、チアゾリル基があげられる。また、さらに他の芳香族環と縮合した複素環基（例えばベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基など）であってもよい。

【0041】前記 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ において、2価の鎖式炭化水素としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があげられ、2価の芳香族炭化水素としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基等があげられる。前記 $R^{34}$ において、複素環基としては、ビリジリル基、ピラジリル基、チエニル基、ピラニル基、インドリル基等があげられる。

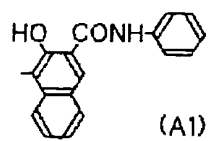
【0042】前記 $R^{35}$ において、前記式(h)で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があげられる。上記 $R^{35}$ と、前記式(h)で表される部分とにより形成される芳香族性複素環基としては、例えばベンゾイミダゾール基、ベンゾ[f]ベンゾイミダゾール基、ジベンゾ[e, g]ベンゾイミダゾール基、ベンゾピリミジン基等があげられる。これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0043】前記 $R^{36}$ において、カルボキシ基のエステルとしては、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル等があげられる。上記一般式(a)~(q)で表わされるカップラー残基Aの具体例としては、以下のような基があげられる。

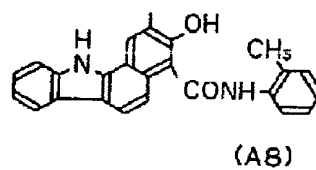
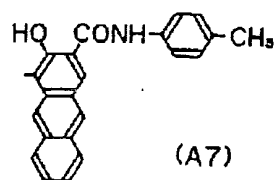
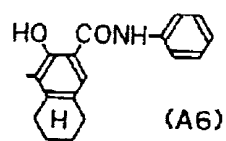
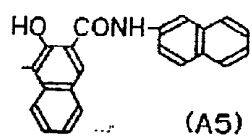
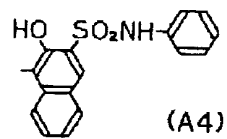
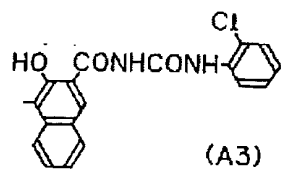
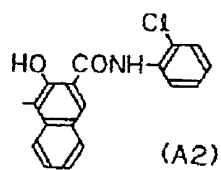
【0044】

【化9】

11



12

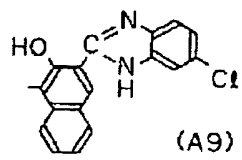


【0045】

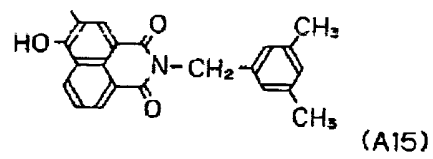
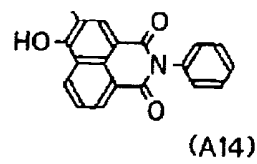
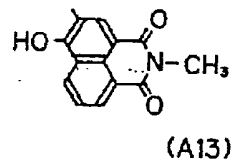
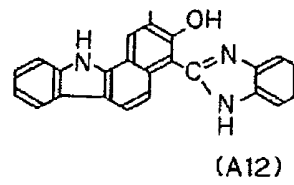
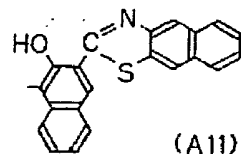
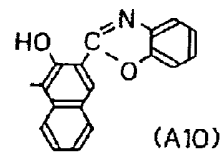
【化10】



13



14

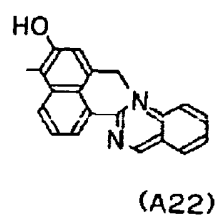
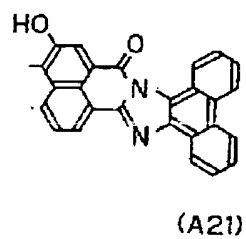
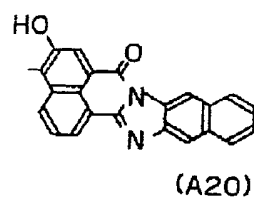
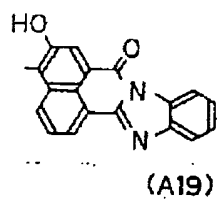
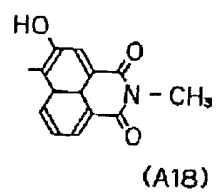
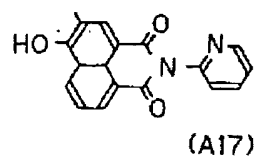
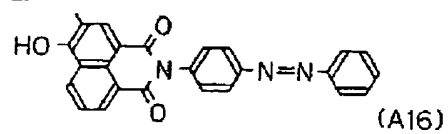


【0046】

【化11】

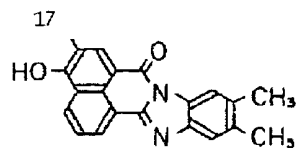
15

16

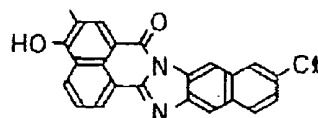


【0047】

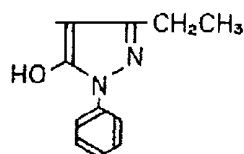
【化12】



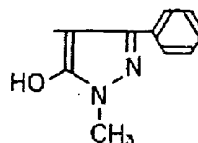
(A23)



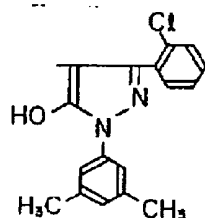
(A24)



(A25)



(A26)



(A27)

【0048】前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料は、相当する2価のアミノ体を常法によってアゾ化し、次いで、対応するカップラーをアルカリの存在下でカップリングするか、または、2価のアミノ体のジアゾニウム塩をホウフッ化塩あるいは塩化亜鉛複酸塩等の形で、一旦単離した後、適当な溶媒中で、アルカリの存在下、

30

カップラーとカップリングすることにより合成することができる。  
【0049】上記ビスアゾ顔料とともに、電荷発生材料として感光層に含有される、前記化学式(2)で表されるTiOPc(オキソチタニルフタリシアニン)は、TiOに由来し立体構造になっている。製法は、フタロジニトリルと四塩化チタンを、キノリンで230℃下で8時間攪拌し、130℃まで冷却した後キノリンで濾過する。そして3%アンモニアで加水分解して濾過した後、

40

過して、80℃で乾燥させTiOPcを得る。

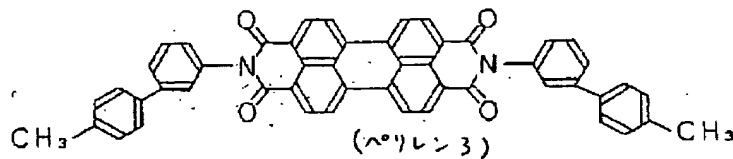
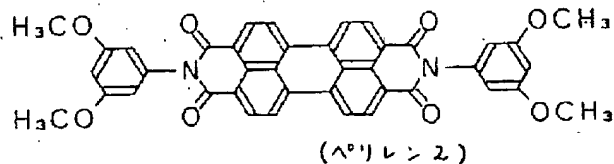
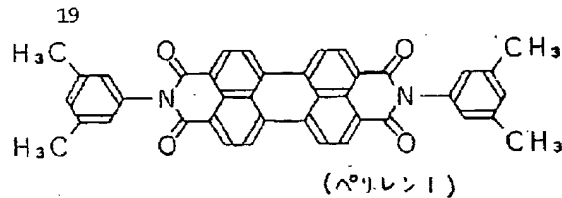
【0050】上記ビスアゾ顔料と上記TiOPcともに、電荷発生材料として感光層に含有される、前記一般式(3)で表されるペリレン顔料において、式中の基R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>に相当するアルキル基、アリール基としては、前記ビスアゾ顔料で説明したのと同じ基があげられる。また、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などがあげられる。これらアルキル基、アリール基およびアルコキシ基は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0051】上記ペリレン顔料の具体例としては、例えば下記式に示すもの等があげられる。

【0052】

【化13】

(11)



【0053】本発明の感光体は、電荷発生材料として、前記一般式(1)で表されるビスアゾ顔料と、前記化学式(2)で表されるTiOPc(オキソチタニルフタロシアニン)とを含有した感光層を備えたものであり、さらに前記一般式(3)で表されるペリレン顔料も併用した感光層を備えたものである。

【0054】一般式(1)で表されるビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量が、20重量%を超えると、つまりこの場合30重量%(後述する表10の実験値)になると、特性値が悪くなる。また、ビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量が5重量%を下回ると、つまりこの場合1重量%(後述する表10の実験値)になると、耐NO<sub>2</sub>特性及び繰り返し特性の表面電位の変化量が大きく悪化する。

【0055】よってビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量は5重量%~20重量%が最適と判断できる。

【0056】一般式(1)で表されるビスアゾ顔料に対するペリレン添加量が、100重量%を超えると、つまりこの場合120重量%(後述する表11の実験値)になると、特性値が悪くなる。また、ビスアゾ顔料に対するペリレン添加量が20重量%を下回ると、つまりこの場合10重量%(後述する表11の実験値)になると、耐NO<sub>2</sub>特性及び繰り返し特性の表面電位の変化量が大きく悪化する。

【0057】よってビスアゾ顔料に対するペリレン添加量は20重量%~100重量%が最適と判断できる。

【0058】感光層には、前述したように単層型と積層型とがあるが、本発明は、このいずれにも適用可能である。単層型の感光体を得るには、一般式(1)で表される

ビスアゾ顔料を含む電荷発生材料と、適当な電荷輸送材料と、結着樹脂等とを含有する感光層を、塗布等の手段により導電性基体上に形成すればよい。

【0059】また、積層型の感光体を得るには、導電性基体上に、蒸着または塗布等の手段により、一般式(1)で表されるビスアゾ顔料と、他の顔料とを含有する電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に、電荷輸送材料と結着樹脂とを含有する電荷輸送層を形成すればよい。また、上記とは逆に、導電性基体上に電荷輸送層を形成し、次いで電荷発生層を形成してもよい。さらに、上記積層型感光層においては、電荷発生層にも、電荷輸送材料を含有させてもよい。

【0060】なお、電荷発生材料としては、前記例示の各顔料の他に、所望の領域に吸収波長域を有するように電子写真感光体の感度領域を拡げる等の目的のため、さらに、従来公知の他の電荷発生材料を併用することもできる。他の電荷発生材料としては、セレン、セレンテール、セレンヒ素、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、一般式(1)で表されるビスアゾ顔料以外のアゾ系顔料、インジゴ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料、ピロロピロール系顔料、X型メタルフリーフタロシアニン以外のフタロシアニン系顔料等があげられる。

【0061】電荷輸送材料としては、従来公知の種々の電子吸引性化合物、または電子供与性化合物を用いることができる。

【0062】電子吸引性化合物としては、例えば、2,6-ジメチル-2',6'-ジ tert-ジブチルジフ

30

40

50

エノキノン等のジフェノキノン誘導体、マロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、3, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸等が例示される。

【0063】また、電子供与性化合物としては、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)、1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、縮合多環式化合物が例示される。

【0064】これらの電荷輸送材料は、1種または2種以上混合して用いられる。なお、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要ではない。

【0065】結着樹脂としては、種々の樹脂を使用することができる。例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブロビレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0066】単層型および積層型の各有機感光層には、増感剤、フルオレン系化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、可塑剤等の添加剤を含有させることができる。また、電荷発生層の感度を向上させるために、例えばターフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生材料と併用してもよい。

【0067】積層型感光体において、電荷発生層を構成

する電荷発生材料と結着樹脂とは、種々の割合で使用する事ができるが、結着樹脂100重量%に対して、電荷発生材料5~500重量%、特に10~300重量%の割合で用いるのが好ましい。また、電荷発生層は、適宜の膜厚を有していてもよいが、0.01~5μm、特に0.1~3μm程度に形成されるのが好ましい。

【0068】電荷輸送層を構成する電荷輸送材料と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で、種々の割合で使用する事ができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量%に対して、電荷輸送材料を10~500重量%、特に25~200重量%の割合で用いるのが好ましい。また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5μm程度、特に0.1~3μm程度に形成されるのが好ましく、電荷輸送層が2~100μm、特に5~50μm程度に形成されるのが好ましい。

【0069】単層型の感光体においては、結着樹脂100重量%に対し、電荷発生材料が0.1~50重量%、特に0.5~30重量%、電荷輸送材料が40~200重量%、特に50~100重量%の割合で配合されるのが適当である。また、単層型の感光層の厚さは5~100μm、特に10~50μm程度に形成されるのが好ましい。

【0070】単層型感光体にあつては、導電性基体と感光層との間に、また、積層型感光体にあつては、導電性基体と電荷発生層との間や、導電性基体と電荷輸送層との間、または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよく、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

【0071】上記各層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0072】導電性基体はシート状、ドラム状等のいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。上記各層を、塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0073】塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能で、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種または2種以上\*

＊を混合して用いることができる。

【0074】さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、感光層表面の平滑性等をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。なお、電荷発生層は、前記電荷発生材料を蒸着することにより形成してもよい。

【0075】

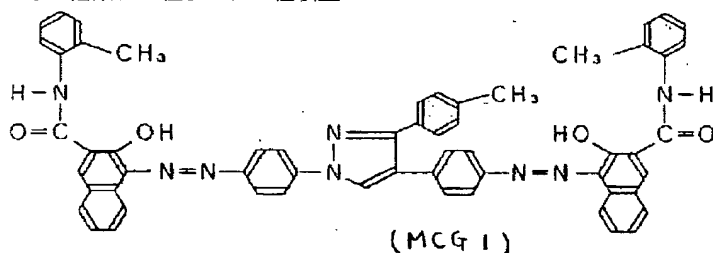
【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を詳細に説明する。

10 実施例、比較例（電子写真感光体の処方）

電荷発生材料としての、下記4式：

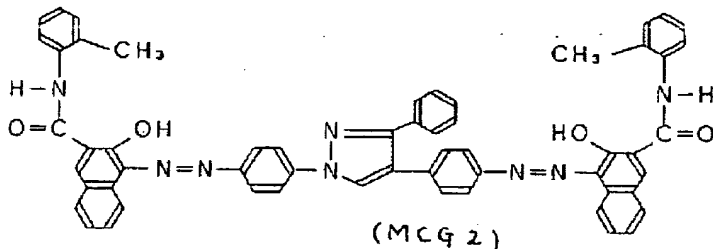
【0076】

【化14】



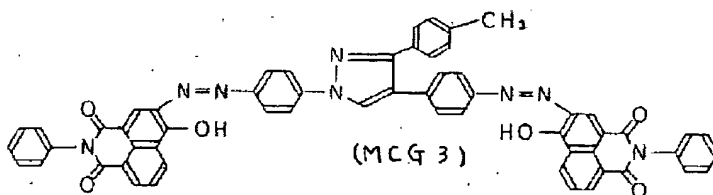
【0077】

※ ※ 【化15】



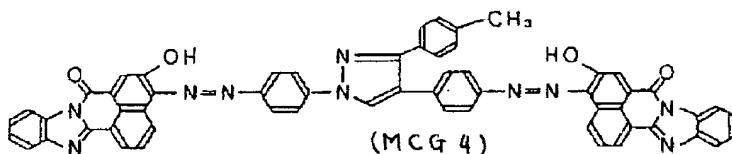
【0078】

★ ★ 【化16】



【0079】

☆40☆ 【化17】



【0080】で表される各々のビスアゾ顔料（上からMCG 1, MCG 2, MCG 3, MCG 4とする）と、前記化学式(2)で表されるTiOPcと、さらに下記3式で表される各々のペリレン顔料（上からペリレン1, ペ

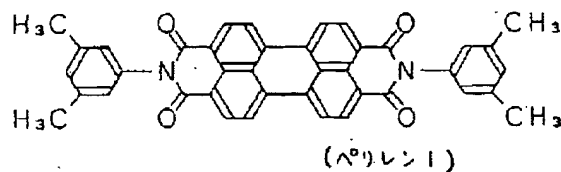
リレン2, ペリレン3とする）と、

【0081】

【化18】

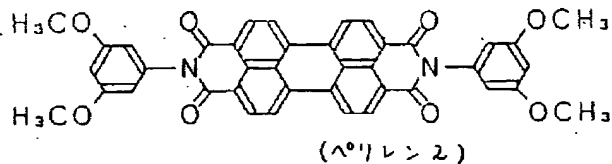
25

26



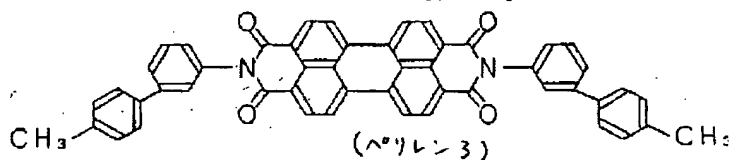
【0082】

\* \* 【化19】



【0083】

\* \* 【化20】

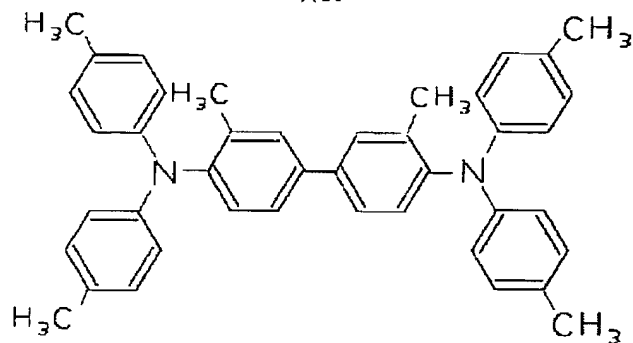


【0084】電荷輸送材料として、下記式：

★【化21】

【0085】

★20



【0086】で表される化合物6Me-TPDを100重量%と、結着樹脂としてのZ型ポリカーボネート樹脂100重量%とを、所定量のテトラヒドロフランとともに、超音波分散機を用いて2分間分散させて、単層型感光層用の塗工液を作製した。なお、電荷発生材料は、予めボールミルで48時間以上粉碎したものを使用した。そして、この塗工液を、導電性基体としてのアルミニウム素管(φ7.8mm、長さ350mm)の表面に、ディップコート法により、膜厚が25~30μmとなるよう

40

【0087】実施例1~48

前記4式で表される各々のビスアゾ顔料(MCG1, MCG2, MCG3, MCG4)と、前記化学式(2)で表されるTiOPcと、さらに前記3式で表される各々のペリレン顔料(ペリレン1, ペリレン2, ペリレン3)とを、表1に示す量だけ配合したこと以外は、上記の様にして単層型感光層を有するドラム状の電子写真感光体を作製した。

【0088】

【表1】

配合量 重量%	MCG 1	MCG 2	MCG 3	MCG 4	4900/1	4900/2	4900/3	TIOFe	7700ET 4900	4900-4 4900	X型19 4900-PC	4900 CAT
実施例 1	5							0.5				
実施例 2	5							1				
実施例 3	5							5				
実施例 4		5						0.5				
実施例 5		5						1				
実施例 6		5						5				
実施例 7			5					0.5				
実施例 8			5					1				
実施例 9			5					5				
実施例 10				5				0.5				
実施例 11				5				1				
実施例 12				5				5				
実施例 13	5				1			0.5				
実施例 14	5				1			1				
実施例 15	5				1			5				
実施例 16	5					1		0.5				
実施例 17	5					1		1				
実施例 18	5					1		5				
実施例 19	5						1	0.5				
実施例 20	5						1	1				

【0089】

【表2】



配合量 重量%	MCG 1	MCG 2	MCG 3	MCG 4	ベリレン 1	ベリレン 2	ベリレン 3	TiOPc	ジプロモアンサン スロン	イミダゾール ベリレン	X型メタル フリー-Pc	ベリレン エスツ
実施例21	5						1	5				
実施例22		5			1			0.5				
実施例23		5			1			1				
実施例24		5			1			5				
実施例25		5				1		0.5				
実施例26		5				1		1				
実施例27		5				1		5				
実施例28		5					1	0.5				
実施例29		5					1	1				
実施例30		5					1	5				
実施例31			5		1			0.5				
実施例32			5		1			1				
実施例33			5		1			5				
実施例34			5			1		0.5				
実施例35			5			1		1				
実施例36			5			1		5				
実施例37			5				1	0.5				
実施例38			5				1	1				
実施例39			5				1	5				
実施例40				5	1			0.5				

【0090】

\* \* 【表3】

配合量 重量%	MCG 1	MCG 2	MCG 3	MCG 4	ベリレン 1	ベリレン 2	ベリレン 3	TiOPc	ジプロモアンサン スロン	イミダゾール ベリレン	X型メタル フリー-Pc	ベリレン・ エスツ
実施例41				5	1			1				
実施例42				5	1			5				
実施例43				5		1		0.5				
実施例44				5		1		1				
実施例45				5		1		5				
実施例46				5			1	0.5				
実施例47				5			1	1				
実施例48				5			1	5				

【0091】比較例1～36

前記4式で表される各々のビスアゾ顔料(MCG 1, MCG 2, MCG 3, MCG 4)と、前記3式で表される

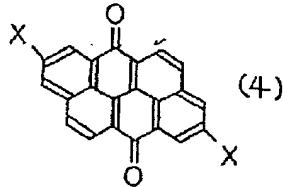
50 各々のベリレン顔料(ベリレン1, ベリレン2, ベリレン3)と、さらに下記4式で表されるジプロモアンサンスロン、イミダゾールベリレン、X型メタルフリーフタ

ロシアニン、ペリレンビスアゾとを、表4、表5に示す量だけ配合したこと以外は、上記の様にして単層型感光層を有するドラム状の電子写真感光体を作製した。

【0092】アンサンスロン顔料としては、例えば下記一般式(4)：

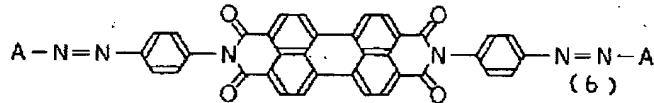
【0093】

【化22】



【0094】(式中Xはハロゲン原子を示す)で表され、比較例では、式中のXが臭素原子であるジブロモアンサンスロンが使用される。

【0095】イミダゾールペリレン顔料としては、例えば\*

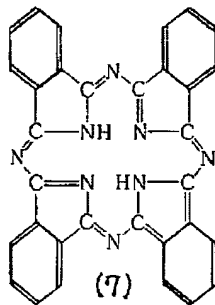


【0100】で表されるものを比較例で使用している。

【0101】X型メタルフリーフタロシアニン顔料としては、下記化学式(7)：

【0102】

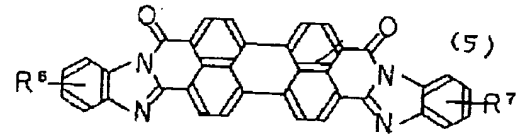
【化25】



\* ば下記一般式(5)：

【0096】

【化23】



【0097】(式中R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は同一または異なって、水素原子、または、アルキル基、アルコキシル基、アリール基を示す)で表され、比較例では、式中のR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が共に水素原子であるものが使用される。

【0098】ペリレンビスアゾ顔料としては、下記化学式(6)：

【0099】

【化24】

【0103】で表されるものを比較例で使用している。

【0104】

【表4】

配合量 重量%	MCG 1	MCG 2	MCG 3	MCG 4	シリコン 1	シリコン 2	シリコン 3	TiOPc	シリコン 樹脂	シリコン 樹脂	X 型 12 シリコン	シリコン 樹脂
比較例 1	5											
比較例 2	6											
比較例 3		5										
比較例 4		6										
比較例 5			5									
比較例 6			6									
比較例 7				5								
比較例 8				6								
比較例 9	5				1							
比較例 10	5					1						
比較例 11	5						1					
比較例 12		5			1							
比較例 13		5				1						
比較例 14		5					1					
比較例 15			5		1							
比較例 16			5			1						
比較例 17			5				1					
比較例 18				5	1							
比較例 19				5		1						
比較例 20				5			1					

【0105】

【表5】

35

配合量 重量%	MCG 1	MCG 2	MCG 3	MCG 4	シリ>1	シリ>2	シリ>3	TiOPc	シリ>77 シリ>80	シリ>9- シリ>10	X型シリ> シリ>10c	シリ> シリ>1
比較例21	5								1			
比較例22		5							1			
比較例23			5						1			
比較例24				5					1			
比較例25	5									1		
比較例26		5								1		
比較例27			5							1		
比較例28				5						1		
比較例29	5										1	
比較例30		5									1	
比較例31			5								1	
比較例32				5							1	
比較例33	5											1
比較例34		5										1
比較例35			5									1
比較例36				5								1

36

【0106】上記各実施例、比較例の電子写真感光体について以下の試験を行い、その特性を評価した。

#### 実施例、比較例（感光体測定法）

（帯電性Vs.p.の測定）静電式複写試験装置（川口電気社製のEPA-8100）による流れ込み電流25μA一定での、実施例、比較例で作製したドラム状の電子写真感光体の表面電位Vs.p.（V）を測定した。

【0107】（感度Vr.p.の測定）静電式複写試験装置（川口電気社製のEPA-8100）を用いて、表面電位が800Vとなるように流れ込み電流を調整し帯電させた後、該電子写真感光体を、静電式複写試験装置の露光光源である白色ハロゲンランプを用いて、露光強度20luxの条件で0.1秒間露光して、露光開始後0.25秒経過した時点の表面電位を測定し、残留電位Vr.p.（V）とした。

#### 【0108】実施例、比較例（耐NO<sub>2</sub>特性測定方法）

NO<sub>2</sub>ガス濃度が10p.p.m.の密閉された容器内に該電子写真感光体を48時間暴露し、暴露前後での電気特性変化を上記感光体測定法に従って測定する。

#### 実施例、比較例（繰り返し特性測定方法）

実施例、比較例で作製したドラム状の電子写真感光体のVs.p.、Vr.p.を測定した後、静電式複写機（三田工業社製の品番DC2556）に装填して、帯電-露光-除電のプロセスを1000回繰り返し行い、その後、再びVs.p.、Vr.p.を測定し、前後の表面電位変化を求める。

#### 【0109】実施例、比較例（電気特性測定結果）

#### 【0110】

【表6】

	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
	Vs.p.	Vr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.
実施例1	874	205	-182	+36	-112	+42
実施例2	825	212	-153	+27	-98	+28
実施例3	803	240	-155	+25	-87	+22
実施例4	817	202	-196	+38	-122	+38
実施例5	808	209	-155	+24	-88	+27
実施例6	788	238	-148	+21	-85	+20
実施例7	833	197	-190	+36	-133	+51
実施例8	812	203	-171	+30	-102	+42
実施例9	801	235	-152	+24	-88	+37
実施例10	822	201	-178	+39	-112	+35
実施例11	803	217	-151	+28	-102	+27
実施例12	799	249	-144	+24	-98	+23
実施例13	789	202	-103	+25	-103	+25
実施例14	772	198	-88	+20	-96	+20
実施例15	743	253	-92	+19	-100	+18
実施例16	792	203	-111	+28	-103	+27
実施例17	787	198	-98	+25	-97	+21
実施例18	779	237	-87	+20	-92	+19
実施例19	776	212	-98	+23	-99	+22
実施例20	752	201	-92	+20	-83	+18
実施例21	743	240	-83	+21	-80	+19
実施例22	798	211	-104	+27	-112	+24
実施例23	762	199	-91	+25	-100	+20
実施例24	753	251	-88	+21	-103	+17
実施例25	765	201	-100	+19	-112	+23
実施例26	752	198	-92	+22	-97	+25
実施例27	741	243	-87	+28	-87	+18
実施例28	773	203	-96	+20	-98	+27
実施例29	762	207	-83	+32	-100	+22
実施例30	743	237	-62	+28	-84	+26

	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
	V <sub>s.p.</sub>	V <sub>r.p.</sub>	ΔV <sub>s.p.</sub>	ΔV <sub>r.p.</sub>	ΔV <sub>s.p.</sub>	ΔV <sub>r.p.</sub>
実施例31	753	199	-89	+30	-91	+25
実施例32	742	205	-77	+25	-88	+21
実施例33	725	240	-72	+21	-80	+19
実施例34	763	207	-101	+28	-92	+29
実施例35	742	211	-92	+26	-82	+27
実施例36	728	239	-88	+26	-77	+21
実施例37	745	197	-98	+31	-81	+24
実施例38	735	208	-81	+29	-75	+26
実施例39	715	233	-76	+22	-72	+23
実施例40	738	204	-102	+27	-103	+28
実施例41	712	214	-87	+21	-101	+22
実施例42	703	236	-71	+34	-99	+26
実施例43	755	201	-99	+24	-96	+23
実施例44	739	218	-95	+22	-88	+29
実施例45	726	244	-86	+26	-76	+20
実施例46	766	198	-103	+31	-92	+26
実施例47	747	204	-85	+29	-83	+22
実施例48	731	232	-82	+30	-75	+24

【0112】

【表8】

	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
	Vs.p.	Vr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.
比較例1	853	207	-436	+50	-223	+37
比較例2	804	198	-503	+46	-276	+43
比較例3	843	210	-475	+73	-216	+45
比較例4	808	200	-486	+55	-256	+57
比較例5	849	204	-462	+52	-253	+41
比較例6	812	199	-526	+46	-288	+50
比較例7	836	205	-416	+40	-216	+33
比較例8	803	196	-456	+63	-237	+52
比較例9	777	201	-253	+32	-152	+26
比較例10	762	198	-248	+35	-155	+28
比較例11	753	200	-262	+38	-158	+22
比較例12	788	202	-246	+30	-148	+27
比較例13	796	203	-242	+37	-154	+24
比較例14	773	206	-237	+28	-147	+29
比較例15	786	195	-227	+32	-153	+25
比較例16	792	203	-236	+37	-148	+28
比較例17	779	194	-231	+28	-162	+30
比較例18	798	210	-242	+35	-149	+21
比較例19	806	197	-236	+33	-143	+23
比較例20	783	202	-233	+29	-152	+31
比較例21	762	203	-322	+43	-153	+28
比較例22	703	196	-412	+51	-172	+33
比較例23	752	207	-366	+63	-144	+29
比較例24	696	201	-392	+48	-138	+37
比較例25	722	212	-355	+51	-172	+38
比較例26	727	226	-378	+47	-163	+32
比較例27	703	235	-346	+58	-152	+41
比較例28	742	211	-376	+62	-179	+33
比較例29	792	211	-330	+41	-166	+28
比較例30	776	202	-385	+49	-171	+32

【0113】

\*40\*【表9】

	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
	Vs.p.	Vr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.
比較例31	802	199	-368	+47	-159	+24
比較例32	786	213	-392	+52	-163	+37
比較例33	732	208	-475	+72	-232	+57
比較例34	754	212	-456	+63	-255	+62
比較例35	772	199	-493	+69	-263	+48
比較例36	743	203	-432	+66	-244	+51

【0114】上記表6、表7、表8、表9の結果より、実施例1～12の電子写真感光体は、何れも、比較例1～36で行っているビスアゾ顔料とベリレン顔料、あるいはジプロモアンサンスロン、イミダゾールベリレン、X型メタルフリーフタロシアニン、そしてベリレンビスアゾのひとつを組み合わせたものに比べて、ほぼ同等の表面電位（約800V）に設定した場合、耐NO<sub>2</sub>特性及び繰り返し特性の測定結果で判るように表面電位の変化量が小さいことから、耐久性に優れていることが判った。

【0115】さらに、実施例13～48の電子写真感光体（実施例1～12と同様の処方にて作製した電子写真\*

10 【0117】

【表10】

	MCG1 重量%	TiOPc 重量%	MCG1に 対する 添加量	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
				Vs.p.	Vr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.
比較例1	5	0	0 %	853	207	-436	+50	-223	+37
実施例49	5	0.05	1 %	856	206	-428	+47	-216	+40
実施例50	5	0.25	5 %	849	210	-188	+40	-122	+38
実施例1	5	0.5	10 %	847	205	-182	+36	-112	+42
実施例2	5	1	20 %	825	212	-153	+27	-98	+28
実施例51	5	1.5	30 %	813	232	-150	+22	-92	+24
実施例3	5	5	100 %	803	240	-155	+25	-87	+22

【0118】表10における初期電気特性の残留電位は、ビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量20重量%を超えると、つまりこの場合30重量%になると、特性値が悪くなる。また、ビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量が5重量%を下回ると、つまりこの場合1重量%になると、耐NO<sub>2</sub>特性及び繰り返し特性の表面電位の

※最適と判断できたが、一般式(1)で表されるその他のビスアゾ顔料に関しても同様のことが期待される。

【0120】ビスアゾ顔料に対するベリレン添加量を決定するため次のように処方を変化させた実施例52～56を実施例13とともに示す。ただし、測定法に関しては前実施例、比較例と同様である。

【0121】

【表11】

【0119】以上より、代表として一種類のビスアゾ顔料に対するTiOPc添加量が5重量%～20重量%が※

	MCG1 重量%	TiOPc 重量%	ベリレン 重量%	ベリレンの MCG1に 対する割合	初期電気特性 (V)		耐NO <sub>2</sub> 特性 (V)		繰り返し特性 (V)	
					Vs.p.	Vr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.	ΔVs.p.	ΔVr.p.
実施例52	5	0.5	0.5	10 %	865	200	-156	+13	-100	+18
実施例13	5	0.5	1	20 %	789	202	-103	+25	-103	+25
実施例53	5	0.5	2	40 %	753	205	-105	+17	-92	+28
実施例54	5	0.5	3	60 %	732	198	-92	+22	-87	+17
実施例55	5	0.5	5	100 %	706	197	-90	+25	-88	+22
実施例56	5	0.5	6	120 %	682	223	-79	+18	-85	+19

【0122】表11における初期電気特性の残留電位は、ビスアゾ顔料に対するベリレン添加量100重量%を超えると、つまりこの場合120重量%になると、特性値が悪くなる。また、ビスアゾ顔料に対するベリレン添加量が20重量%を下回ると、つまりこの場合10重量%になると、耐NO<sub>2</sub>特性及び繰り返し特性の表面電位の変化量が大きく悪化する。

【0123】以上より、代表として一種類のビスアゾ顔

料に対するベリレン添加量が20重量%～100重量%が最適と判断できたが、一般式(1)で表されるその他のビスアゾ顔料に関しても同様のことが期待される。

【0124】

【発明の効果】以上のように、本発明の電子写真感光体によれば電荷発生材料としてビスアゾ顔料に、TiOPc（オキソチタニルフタロシアニン）を含有させ、更にベリレン顔料とを併用することにより、複写機内で発生



するオゾンや窒素酸化物 $\text{NO}_x$ による酸化劣化を防止 \* \* し、繰り返し特性を安定させることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 角井 幹男  
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号  
三田工業株式会社内